

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005年1月6日 (06.01.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/001982 A1

(51) 国際特許分類7: H01M 10/36, H01B 1/06, H01M 6/18

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/009299

(22) 国際出願日: 2004年6月24日 (24.06.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-184626 2003年6月27日 (27.06.2003) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 宇賀治 正弥 (UGAJI, Masaya). 美濃辰治 (MINO, Shinji). 柴野靖幸 (SHIBANO, Yasuyuki). 伊藤修二 (ITO, Shuji).

(74) 代理人: 石井和郎, 外 (ISHII, Kazuo et al.); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号 北浜山ビル Osaka (JP).

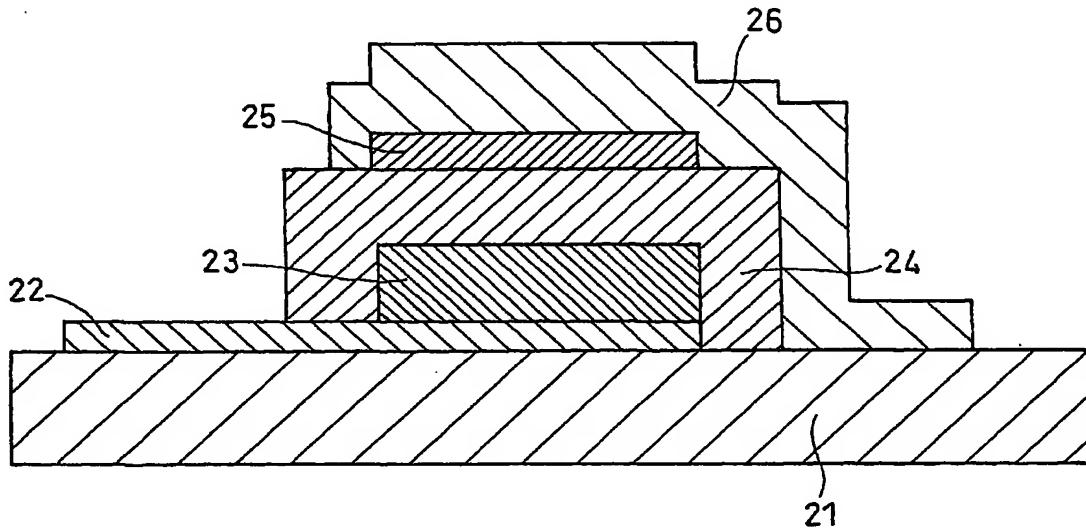
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,

[統葉有]

(54) Title: SOLID ELECTROLYTE AND ALL-SOLID BATTERY USING SAME

(54) 発明の名称: 固体電解質およびそれを用いた全固体電池

(57) Abstract: A solid electrolyte is disclosed which is represented by the general formula: $Li_xMO_yN_z$ (wherein M represents at least one element selected from the group consisting of Si, B, Ge, Al, C, Ga and S; and x, y and z respectively satisfy $x = 0.6-5.0$, $y = 1.050-3.985$, and $z = 0.01-0.50$). This solid electrolyte hardly deteriorates in a wet atmosphere.

WO 2005/001982 A1

(57) 要約: 本発明の固体電解質は、一般式: $Li_xMO_yN_z$ (式中、MはSi、B、Ge、Al、C、GaおよびSよりなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、かつx、yおよびzは、それぞれx=0.6~5.0、y=1.050~3.985、z=0.01~0.50を満たす。) で表される。この固体電解質は、湿潤雰囲気下において劣化しにくい。



BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, — 指正書・説明書
TD, TG).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

固体電解質およびそれを用いた全固体電池

技術分野

本発明は、全固体電池に関し、特に、全固体薄膜リチウム二次電池に用いられる固体電解質に関する。

背景技術

近年、パーソナルコンピュータ、携帯電話などのポータブル機器の開発に伴い、その電源としての電池の需要が、非常に大きくなってきていく。

上記のような用途に用いられる電池においては、従来から、イオンを移動させる媒体として、有機溶媒のような液体からなる電解質が使用されている。このため、電池からの電解質の漏液などの問題が生じる可能性がある。

このような問題を解決するために、液体の電解質の代わりに、固体電解質を用いる全固体電池の開発が進められている。なかでも、全固体リチウム二次電池は、高エネルギー密度を得ることができる電池として各方面で盛んに研究が行われている。これは、Liが小さな原子量を有し、そのイオン化傾向が最も大きく、また電気化学的に最も卑な金属であるため、例えば、Li金属を負極活性物質に用いると高い起電力が得られるからである。

上記全固体リチウム二次電池に用いられる固体電解質としては、例えば、ハロゲン化リチウム、窒化リチウム、リチウム酸素酸塩、およびこれらの誘導体などが知られている。例えば、米国特許

第5, 597, 660号明細書では、オルトリン酸リチウム(Li_3PO_4)に窒素Nを導入して得られる窒化リン酸リチウム($\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$:式中、x、yおよびzは、 $x = 2.8$ 、および $3z + 2y = 7.8$ を満たす。)は、酸化物系の材料であるにも関わらず、 $1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-6}$ S/cmの非常に高いリチウムイオン伝導性を有することが報告されている。

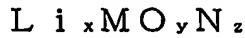
ところが、上記窒化リン酸リチウムが湿潤雰囲気に曝されると、窒化リン酸リチウムを構成するリン原子(P)は、湿潤雰囲気中の水分子と反応する。このとき、リン原子は、+5価の酸化状態からより低い酸化状態に還元される。これにより、窒化リン酸リチウムが分解してしまい、そのイオン伝導性が著しく低下する。

このようなイオン伝導性の低下が生じると、窒化リン酸リチウムからなる固体電解質を用いる全固体電池では、内部インピーダンスが増加する。このため、その充放電レート特性が著しく損なわれてしまう。

そこで、本発明は、湿潤雰囲気下でも、イオン伝導性の低下を抑制することができる固体電解質、ならびにそのような固体電解質を用いる全固体電池を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明の固体電解質は、一般式：



(式中、MはSi、B、Ge、Al、C、GaおよびSよりなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、かつx、yおよびzは、それぞれ $x = 0.6 \sim 5.0$ 、 $y = 1.050 \sim 3.985$ 、 $z = 0.01 \sim 0.50$ を満たす。)で表される。

前記式において、 $x = 0.6 \sim 1.0$ 、 $y = 1.050 \sim 1.985$ 、

および $z = 0.01 \sim 0.50$ であるのがさらに好ましい。

前記式において、 $x = 1.6 \sim 2.0$ 、 $y = 2.050 \sim 2.985$ 、
および $z = 0.01 \sim 0.50$ であるのがさらに好ましい。

前記式において、 $x = 1.6 \sim 2.0$ 、 $y = 3.050 \sim 3.985$ 、
および $z = 0.01 \sim 0.50$ であるのがさらに好ましい。

前記式において、 $x = 2.6 \sim 3.0$ 、 $y = 2.050 \sim 2.985$ 、
および $z = 0.01 \sim 0.50$ であるのがさらに好ましい。

前記式において、 $x = 3.6 \sim 4.0$ 、 $y = 3.050 \sim 3.985$ 、
および $z = 0.01 \sim 0.50$ であるのがさらに好ましい。

前記式において、 $x = 4.6 \sim 5.0$ 、 $y = 3.050 \sim 3.985$ 、
および $z = 0.01 \sim 0.50$ であるのがさらに好ましい。

また、本発明は、正極、負極、および前記正極と前記負極との間に配
置された上記の固体電解質を備える全固体電池に関する。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施例における固体電解質評価用試験セルの概略縦
断面図である。

図2は、本発明の実施例における全固体電池の概略縦断面図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の固体電解質は、Li（リチウム）、O（酸素）、N（窒素）、
ならびにSi（ケイ素）、B（ホウ素）、Ge（ゲルマニウム）、Al
(アルミニウム)、C（炭素）、Ga（ガリウム）およびS（硫黄）よ
りなる群から選択される少なくとも1種の元素Mからなる。

例えば、この固体電解質は元素Mを含むリチウム酸素酸塩の窒化物か
らなる。なお、リチウム酸素酸塩の窒化物はリチウム酸素酸塩の酸素の

一部が窒素化されたものである。

本発明の固体電解質は、一般式 $Li_xMO_yN_z$ (式中、MはSi、B、Ge、Al、C、GaおよびSよりなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、かつx、yおよびzは、それぞれ $x = 0.6 \sim 5.0$ 、 $y = 1.050 \sim 3.985$ 、 $z = 0.01 \sim 0.50$ を満たす。) で表される。なお、x、yおよびzは、それぞれ元素Mに対するLi、O、およびNの原子比を示す。

ところで、従来より用いられている固体電解質である窒化リン酸リチウムは、湿潤雰囲気に放置すると、水分と容易に反応し、そのイオン伝導性が著しく低下する。これは、窒化リン酸リチウムに含まれる一部のP(リン)が、大気中の水分と反応し+5価から還元されることに起因する。

これに対して、本発明に係る固体電解質は、上記のように窒化リン酸リチウムにおけるリンと酸素との結合状態と比較して、熱力学的に酸素とより安定な結合を形成する元素Mを含み、これにより、固体電解質の構造が安定化し、湿潤雰囲気下における固体電解質のイオン伝導性の低下を抑制することができる。

上記一般式におけるzが $0.01 \sim 0.50$ のとき、高いイオン伝導性が得られ、かつ湿潤雰囲気下での保存によるイオン伝導性の低下が抑制される。zが 0.01 未満の場合、高いイオン伝導性を保持することが困難となる。また、zが 0.50 を超えると、固体電解質の骨格構造が壊れることにより、イオン伝導性が低下しやすい。このような、イオン伝導性が低下した固体電解質を全固体電池に用いると当該固体電解質の抵抗が大きくなるため、充放電特性が著しく低下する。さらに、zが $0.1 \sim 0.5$ であるのがより好ましい。固体電解質の構造的な歪みが生じることにより、リチウムイオンの電導チャネルが増加する。

また、用いる元素Mの種類により、固体電解質の組成は変化する。すなわち、上記一般式におけるxおよびyは、原材料として用いるリチウム酸素酸塩の組成や種類に依存する。このため、xは0.6～5.0の範囲であり、yは1.050～3.985の範囲である。

なお、上記の固体電解質は、本発明の効果を損なわない範囲で、上述した以外の元素を含んでいてもよい。

本発明の固体電解質は、例えば、リチウム酸素酸塩の酸素原子の一部を窒素原子に置換して得られる。

リチウム酸素酸塩が LiBiO_2 、 LiAlO_2 または LiGaO_2 である場合、すなわち上記の一般式において、MがBi、AlまたはGaである場合、xは0.6～1.0、yは1.050～1.985、およびzは0.01～0.50であるのが好ましい。

リチウム酸素酸塩が Li_2SiO_3 、 Li_2GeO_3 または Li_2CO_3 である場合、すなわち上記の一般式において、MがSi、GeまたはCである場合、xは1.6～2.0、yは2.050～2.985、およびzは0.01～0.50であるのが好ましい。

リチウム酸素酸塩が Li_2SO_4 である場合、すなわち上記の一般式において、MがSである場合、xは1.6～2.0、yは3.050～3.985、およびzは0.01～0.50であるのが好ましい。

リチウム酸素酸塩が Li_3BiO_3 である場合、すなわち上記の一般式において、MがBiである場合、xは2.6～3.0、yは2.050～2.985、およびzは0.01～0.50であるのが好ましい。

リチウム酸素酸塩が Li_4SiO_4 または Li_4GeO_4 である場合、すなわち上記の一般式において、MがSiまたはGeである場合、xは3.6～4.0、yは3.050～3.985、およびzは0.01～0.50であるのが好ましい。

リチウム酸素酸塩が Li_xAlO_4 である場合、すなわち上記の一般式において、MがAlである場合、xは4.6～5.0、yは3.050～3.985、およびzは0.01～0.50であるのが好ましい。

本発明に係る固体電解質は、薄膜状であるのが好ましい。その膜厚は適宜制御することができるが、0.1～10 μm であるのが好ましい。

また、本発明に係る固体電解質は、結晶質または非晶質のどちらでもよい。

本発明の固体電解質の作製方法としては、従来の固体電解質である窒化リン酸リチウムを作製する場合と同様に、例えば、真空装置を用いた薄膜形成技術によって作製する方法が挙げられる。もちろん、これ以外の方法を用いてもよい。

薄膜の作製方法としては、例えば、マグнетロンまたは高周波などの手段により、ターゲットを窒素 (N_2) でスパッタするスパッタリング法や、蒸着法と窒素イオンを導入するイオンビーム照射とを組み合わせた方法が挙げられる。この蒸着法としては、抵抗により蒸着源を加熱して蒸着させる抵抗加熱蒸着法、電子ビームにより蒸着源を加熱して蒸着させる電子ビーム蒸着法、およびレーザーにより蒸着源を加熱して蒸着させるレーザーアブレーション法などが挙げられる。このとき、ターゲットまたは蒸着源としては、例えば、上記のリチウム酸素酸塩が用いられる。

さらに、2種類以上のリチウム酸素酸塩を用いて固体電解質を作製する場合は、上述の抵抗加熱蒸着法と電子ビーム蒸着法の組み合わせや、抵抗加熱蒸着法とレーザーアブレーション法の組み合わせなど、2種類の方法を組み合わせてもよい。

2種類以上のリチウム酸素酸塩をそれぞれ単独のターゲットや蒸着源としてもよい。2種類以上のリチウム酸素酸塩を所定の混合比で混合し

て得られた混合物をターゲットや蒸着源としてもよい。

また、ターゲットや蒸着源として、上記のリチウム酸素酸塩以外に、 Li_2O と、リチウム酸素酸塩との混合物、または Li_2O と、 SiO_2 、 Bi_2O_3 、 GeO_2 、 Al_2O_3 、もしくは Ga_2O_3 との混合物を用いてもよい。

本発明に係る全固体電池は、上記の固体電解質を用いることにより得られる。

本発明に係る固体電解質を用いた全固体電池の一例として、全固体薄膜リチウム二次電池の概略縦断面図を図2に示す。

全固体薄膜リチウム二次電池は、基板21、ならびに基板21上に設けられた第1集電体22、第1電極23、本発明に係る固体電解質24、第2電極25、および第2集電体26より構成される。なお、ここでは第1電極を正極層、第2電極を負極層とするが、第1電極が負極層で、第2電極が正極層でも構わない。

この電池は、真空装置を用いた薄膜作製方法により、基板21上から第1集電体22、第1電極23、固体電解質24、第2電極25、第2集電体26の順序で積層することにより得られる。もちろん、真空装置を用いた薄膜作製方法以外の方法でも構わない。さらに、第2集電体26の上に保護層として樹脂やアルミラミネートフィルムを配しても構わない。

基板21としては、例えば、アルミナ、ガラス、およびポリイミドフィルムなどの電気絶縁性基板、シリコンなどの半導体基板、アルミニウムおよび銅などの導電性基板を用いることができる。導電性基板を用いる場合、第1集電体22と第2集電体26とが導通することができないよう、第1集電体22と基板21との境界面、あるいは第2集電体26と基板21との境界面の少なくともいずれかに電気絶縁性を有する材料を

配置する。ここで、基板表面の表面粗さは小さい方が好ましいため、鏡面板などを用いることが有効である。

基板21上に配される第1集電体22としては、例えば、白金、白金／パラジウム、金、銀、アルミニウム、銅、ITO（インジウム－錫酸化膜）など電子伝導性のある材料が用いられる。これら以外にも、電子伝導性を有し、且つ第1電極23と反応しない材料であれば、集電体として用いることができる。

この第1集電体22の作製方法としては、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、イオンピーム蒸着法、または電子ピーム蒸着法などが用いられる。ただし、基板21にアルミニウム、銅、ステンレスなどの導電性を有する材料を用いた場合は、第1集電体22は配置されなくてもよい。

第1電極（正極層）23には、例えば、リチウム二次電池の正極材料として用いられるコバルト酸リチウム（LiCO₂）、ニッケル酸リチウム（LiNiO₂）、およびマンガン酸リチウム（LiMn₂O₄）、ならびに酸化バナジウム（V₂O₅）、酸化モリブデン（MoO₃）、硫化チタン（TiS₂）などの遷移金属酸化物を用いることが好ましい。これら以外にも、リチウム二次電池の正極に用いられる材料であれば、第1電極23に用いることができる。

第1電極（正極層）23の作製方法としては、スパッタリング法や、抵抗加熱蒸着法、イオンピーム蒸着法、電子ピーム蒸着法、あるいはレーザーアブレーション法などが用いられる。

固体電解質24としては、上述の本発明に係る固体電解質が用いられる。

第2電極（負極層）25には、例えば、リチウム二次電池の負極材料として用いられるグラファイトおよびハードカーボンなどの炭素材料（C）、ならびにスズ（Sn）を含む合金、リチウムコバルト窒化物

(LiCoN)、リチウム金属(Li)、およびリチウム合金(例えば、LiAl)などを用いることが好ましい。これら以外にも、リチウム二次電池の負極に用いられる材料であれば、第2電極25に用いることができる。

第2電極(負極層)25の作製方法としては、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、イオンビーム蒸着法、電子ビーム蒸着法あるいはレーザープレーショング法などが用いられる。

第2集電体26としては、第1集電体22と同様の材料が用いられる。また、この第2集電体26の作製方法としては、第1集電体22と同様の方法が用いられる。

上記の全固体電池を複数個積層して積層電池を構成することも可能である。

また、本実施の形態では、本発明に係る全固体電池の一例として、全固体薄膜リチウム二次電池を示したが、本発明は、この電池のみに限定されない。

以下に、実施例を用いて本発明を説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

実施例1～10

固体電解質を評価するための試験セルを以下に示す手順で作製した。試験セルの概略縦断面図を図1に示す。

第1工程として、表面粗さが30nm以下の表面が酸化された鏡面のシリコン基板11における所定の位置に、20mm×10mmの大きさの窓を有するメタルマスクを配置し、rfマグнетロンスパッタ法により白金からなる膜を形成し、膜厚0.5μmの白金集電体層12を得た。

次に、第2工程として、上記で得られた白金集電体層12上に、

15 mm × 15 mm の大きさの窓を有するメタルマスクを配置し、rf マグネットロൺスパッタ法により表1に示すリチウム酸素酸塩の窒化物からなる固体電解質薄膜を形成し、膜厚 1.0 μm の固体電解質層13を得た。

このとき、ターゲットとして表1に示すリチウム酸素酸塩を用い、スパッタガスには窒素 (N₂) を使用した。rf マグネットロൺスパッタ法の条件として、チャンバー内圧は 2.7 Pa、ガス導入量は 10 sccm、およびスパッタ時間は 2 時間とした。また、ターゲットに照射される高周波のパワーは 200 W とした。

さらに、第3工程として、上記で得られた固体電解質層13上に、当該固体電解質層13からはみ出さないように 10 mm × 10 mm の大きさの窓を有するメタルマスクを配置し、rf マグネットロൺスパッタ法で白金からなる膜を形成し、膜厚 0.5 μm の白金集電体層14を得た。

比較例 1

第2工程において、ターゲットとしてオルトリリン酸リチウムを用い、実施例1と同様の方法により窒化リリン酸リチウム

(Li_{2.8}PO_{3.45}N_{0.3}) からなる薄膜を形成し、膜厚 1.0 μm の固体電解質を得た。この第2工程以外は、実施例1と同様の方法により試験セルを作製した。

[評価]

固体電解質膜の耐水性を評価するために、上記で作製した実施例1～10 および比較例1の各試験セルを、それぞれ湿度が 50%、温度が 20 °C の恒温槽中で 2 週間保存した。そして、各試験セルについて、作製直後および 2 週間保存後に、それぞれ交流インピーダンス測定を行い、

イオン伝導度の経時変化を調べた。このとき、交流インピーダンス測定の条件として、平衡電圧はゼロ、印加される電圧の振幅は±10 mV、周波数領域は10⁵～0.1 Hzとした。その測定結果よりイオン伝導度を決定した。

その評価結果を表1に示す。なお、イオン伝導度は、試験セル作製直後のインピーダンス測定結果から得られたイオン伝導度を100とし、これに対する指數として示した。

表 1

	ターゲットに用いた リチウム酸素酸塩	固体電解質層	イオン伝導度	
			作製直後	2週間後
実施例 1	Li ₄ SiO ₄	Li _{3.8} SiO _{3.45} N _{0.3}	100.00	86.82
実施例 2	Li ₂ SiO ₃	Li _{1.8} SiO _{2.45} N _{0.3}	100.00	83.98
実施例 3	LiBO ₂	Li _{0.8} BO _{1.45} N _{0.3}	100.00	77.33
実施例 4	Li ₂ GeO ₃	Li _{1.8} GeO _{2.45} N _{0.3}	100.00	72.03
実施例 5	Li ₄ GeO ₄	Li _{3.8} GeO _{3.45} N _{0.3}	100.00	86.91
実施例 6	LiAlO ₂	Li _{0.8} AlO _{1.45} N _{0.3}	100.00	79.86
実施例 7	Li ₅ AlO ₄	Li _{4.8} AlO _{3.45} N _{0.3}	100.00	84.47
実施例 8	Li ₂ CO ₃	Li _{1.8} CO _{2.45} N _{0.3}	100.00	74.51
実施例 9	LiGaO ₂	Li _{0.8} GaO _{1.45} N _{0.3}	100.00	79.58
実施例 10	Li ₂ SO ₄	Li _{1.8} SO _{3.45} N _{0.3}	100.00	73.60
比較例 1	Li ₃ PO ₄	Li _{2.8} PO _{3.45} N _{0.3}	100.00	14.29

表1より、実施例1～10の固体電解質では、湿潤雰囲気で保存してもイオン伝導度の低下が抑制されていることがわかった。しかし、リチウム酸素酸塩の窒化物を含まない比較例1の固体電解質では、保存後に大きくイオン伝導性が低下した。

これより、実施例1～10では、固体電解質の劣化が抑制されている

ことがわかった。

実施例 1 1 ~ 2 3

第 2 工程において、ターゲットとして表 2 に示すリチウム酸素酸塩の混合物（モル比 1 : 1）を用いた以外は実施例 1 と同様の条件で、表 2 に示すリチウム酸素酸塩の窒化物からなる固体電解質層を得た。この第 2 工程以外は、実施例 1 と同様の方法により、試験セルを作製した。

そして、実施例 1 と同様の方法により試験セルを評価した。その評価結果を表 2 に示す。なお、イオン伝導度は、試験電池作製直後におけるイオン伝導度を 100 とし、これに対する指數として示した。

表 2

	ターゲットに用いた リチウム酸素酸塩	固体電解質層	イオン伝導度	
			作製直後	2 週間後
実施例 1 1	Li ₄ SiO ₄ , Li ₂ BO ₂	Li _{2.8} Si _{0.5} B _{0.5} O _{2.45} N _{0.3}	100.00	85.08
実施例 1 2	Li ₄ SiO ₄ , Li ₄ GeO ₂	Li _{3.8} Si _{0.5} Ge _{0.5} O _{3.45} N _{0.3}	100.00	90.05
実施例 1 3	Li ₄ SiO ₄ , Li ₂ CO ₃	Li _{2.8} Si _{0.5} C _{0.5} O _{2.95} N _{0.3}	100.00	83.62
実施例 1 4	Li ₄ SiO ₄ , Li ₂ SO ₄	Li _{2.8} Si _{0.5} S _{0.5} O _{3.45} N _{0.3}	100.00	83.15
実施例 1 5	Li ₂ BO ₂ , Li ₄ GeO ₂	Li _{2.5} B _{0.5} Ge _{0.5} O _{2.45} N _{0.3}	100.00	85.13
実施例 1 6	Li ₂ BO ₂ , Li ₅ AlO ₄	Li _{2.8} B _{0.5} Al _{0.5} O _{2.45} N _{0.3}	100.00	83.86
実施例 1 7	Li ₂ BO ₂ , Li ₂ CO ₃	Li _{1.8} B _{0.5} C _{0.5} O _{1.95} N _{0.3}	100.00	78.70
実施例 1 8	Li ₂ BO ₂ , Li ₂ GaO ₂	Li _{0.8} B _{0.5} Ga _{0.5} O _{1.45} N _{0.3}	100.00	81.33
実施例 1 9	Li ₂ BO ₂ , Li ₂ SO ₄	Li _{1.8} B _{0.5} S _{0.5} O _{2.45} N _{0.3}	100.00	78.23
実施例 2 0	Li ₄ GeO ₄ , Li ₂ CO ₃	Li _{2.8} Ge _{0.5} C _{0.5} O _{2.95} N _{0.3}	100.00	83.67
実施例 2 1	Li ₄ GeO ₄ , Li ₂ SO ₄	Li _{2.8} Ge _{0.5} S _{0.5} O _{3.45} N _{0.3}	100.00	83.20
実施例 2 2	Li ₂ GaO ₂ , Li ₅ AlO ₄	Li _{2.8} Ga _{0.5} Al _{0.5} O _{2.45} N _{0.3}	100.00	85.03
実施例 2 3	Li ₂ SO ₄ , Li ₂ CO ₃	Li _{1.8} S _{0.5} C _{0.5} O _{2.95} N _{0.3}	100.00	76.77

表2より、実施例11～23では、湿潤雰囲気での保存後においてイオン伝導度の低下が抑制されており、固体電解質の劣化が抑制されていることがわかった。

なお、本実施例では2種類のリチウム酸素酸塩の窒化物のモル比を1:1としたが、これ以外のモル比でもよい。

実施例24～27および比較例2～4

リチウム酸素酸塩の窒化物中の窒素の含有量について評価するため、以下に示す方法により固体電解質を得た。

第2工程において、ターゲットとしてオルトケイ酸リチウム(Li₄SiO₄)を用い、チャンバー内圧を調整することにより、ケイ素に対する窒素の原子比を0.005～1.0の範囲で種々に変化させた以外は、実施例1と同様の方法により、表3に示す固体電解質層を得た。この第2工程以外は、実施例1と同様の方法により試験セルを作製した。

そして、実施例1と同様の方法により試験セルを評価した。その評価結果を表3に示す。なお、イオン伝導度は、試験セル作製直後におけるイオン伝導度を100とし、これに対する指数として示した。また、試験セルの作製直後におけるイオン伝導度を、ケイ素に対する窒素の原子比が0.3の場合(実施例26)のイオン伝導度を100として、これに対する指数として示した。

表 3

	固体電解質層	イオン伝導度		実施例 2 6 に対する イオン伝導度
		作製直後	2 週間後	
比較例 2	$Li_{3.8}SiO_{8.89}N_{0.005}$	100.00	87.50	5.45
実施例 2 4	$Li_{3.8}SiO_{8.89}N_{0.01}$	100.00	85.00	54.55
実施例 2 5	$Li_{3.8}SiO_{8.75}N_{0.1}$	100.00	88.24	77.27
実施例 2 6	$Li_{3.8}SiO_{8.45}N_{0.3}$	100.00	86.82	100.00
実施例 2 7	$Li_{3.8}SiO_{8.15}N_{0.5}$	100.00	88.84	97.73
比較例 3	$Li_{3.8}SiO_{8.0}N_{0.6}$	100.00	86.71	31.82
比較例 4	$Li_{3.8}SiO_{2.4}N_{1.0}$	100.00	86.00	2.27

表 3 より、オルトケイ酸リチウムの窒化物中の窒素の含有量を種々に変えても、湿潤雰囲気での保存後においてイオン伝導度の低下が抑制されることがわかった。しかし、表 3 に示すように、窒素含有量の異なる各試験セルの作製直後におけるイオン伝導度を比較すると、オルトケイ酸リチウムの窒化物中のケイ素に対する窒素の原子比が 0. 6 である比較例 3 では、イオン伝導性が若干低下した。また、窒素の原子比が 0. 005 および 1. 0 である比較例 2 および 4 では、イオン伝導度が大きく低下した。このことから、オルトケイ酸リチウムの窒化物中のケイ素に対する窒素の原子比が 0. 01 ～ 0. 5 である実施例 2 4 ～ 2 7 では、製造直後の初期に優れたイオン伝導性が得られ、かつ湿潤雰囲気下での保存によるイオン伝導性の低下が抑制されることがわかった。

実施例 2 8 ～ 3 7

本発明の固体電解質を用いた全固体電池を評価するため、図 2 に示す構成の全固体電池を以下に示す手順で作製した。

第1工程として、表面粗さが30nm以下の表面が酸化された鏡面のシリコン基板11における所定の位置に、20mm×12mmの大きさの窓を有するメタルマスクを配置し、rfマグネットロンスパッタ法により白金からなる膜を形成し、膜厚0.5μmの第1集電体22を得た。

次に、第2工程として、上記で得られた第1集電体22上に、10mm×10mmの大きさの窓を有するメタルマスクを配置し、rfマグネットロンスパッタ法によりコバルト酸リチウム(LiCoO₂)からなる薄膜を形成し、膜厚1.0μmの第1電極(正極層)23を得た。

次に、第3工程として、上記で得られた第1電極23上に、15mm×15mmの大きさの窓を有するメタルマスクを配置し、rfマグネットロンスパッタ法により表4に示すリチウム酸素酸塩の窒化物からなる薄膜を形成し、膜厚1.0μmの固体電解質24を得た。

このとき、ターゲットとして表4に示すリチウム酸素酸塩を用い、スパッタガスには窒素(N₂)を使用した。rfマグネットロンスパッタ法の条件として、チャンバー内圧は2.7Pa、ガス導入量は10sccm、およびスパッタ時間は2時間とした。また、ターゲットに照射される高周波のパワーは200Wとした。

第4工程として、上記で得られた固体電解質24上に、10mm×10mmの大きさの窓を有するメタルマスクを配置し、抵抗加熱蒸着法でリチウム金属からなる薄膜を形成し、膜厚0.5μmの第2電極(負極層)25を得た。

さらに、第5工程として、上記で得られた第2電極25上に、20mm×12mmの大きさの窓を有するメタルマスクを配置し、第1集電体22と接触せず、負極層25を完全に覆うように、rfマグネットロンスパッタ法で銅からなる薄膜を形成し、膜厚1.0μmの第2集電体26を得た。

比較例 5

第 3 工程において、ターゲットとしてオルトリン酸リチウムを用い、
実施例 3 1 と同様の方法により窒化リン酸リチウム

(Li_{2.8}PO_{3.45}N_{0.3}) からなる薄膜を形成し、膜厚 1.0 μm の固体電解質を得た。この第 3 工程以外は、実施例 3 0 と同様の方法により電池を作製した。

[評価]

固体電解質膜の耐水性を評価するために、上記で作製した実施例 2 8 ~ 3 7 および比較例 5 の各全固体電池を、相対湿度が 50%、温度が 20 °C の恒温槽中で 2 週間保存した。そして、各電池について、作製直後および 2 週間保存後に、それぞれ交流インピーダンス測定を行った。このとき、交流インピーダンス測定の条件として、平衡電圧はゼロ、印加される電圧の振幅は ± 10 mV、周波数領域は 10⁵ ~ 0.1 Hz とした。その測定結果より内部インピーダンスを決定した。

内部インピーダンスの測定結果を表 4 に示す。なお、内部インピーダンスは、電池作製直後の内部インピーダンスを 100 とし、これに対する指數として示した。

表 4

	ターゲットに用いた リチウム酸素酸塩	固体電解質層	内部インピーダンス	
			作製直後	2週間後
実施例 28	Li_4SiO_4	$\text{Li}_{3.8}\text{SiO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$	100.00	115.18
実施例 29	Li_2SiO_3	$\text{Li}_{1.8}\text{SiO}_{2.45}\text{N}_{0.3}$	100.00	119.07
実施例 30	LiBO_2	$\text{Li}_{0.8}\text{BO}_{1.45}\text{N}_{0.3}$	100.00	129.31
実施例 31	Li_2GeO_3	$\text{Li}_{1.8}\text{GeO}_{2.45}\text{N}_{0.3}$	100.00	138.84
実施例 32	Li_4GeO_4	$\text{Li}_{3.8}\text{GeO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$	100.00	115.06
実施例 33	LiAlO_2	$\text{Li}_{0.8}\text{AlO}_{1.45}\text{N}_{0.3}$	100.00	125.22
実施例 34	Li_5AlO_4	$\text{Li}_{4.8}\text{AlO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$	100.00	118.39
実施例 35	Li_2CO_3	$\text{Li}_{1.8}\text{CO}_{2.45}\text{N}_{0.3}$	100.00	134.21
実施例 36	LiGaO_2	$\text{Li}_{0.8}\text{GaO}_{1.45}\text{N}_{0.3}$	100.00	125.65
実施例 37	Li_2SO_4	$\text{Li}_{1.8}\text{SO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$	100.00	135.87
比較例 5	Li_3PO_4	$\text{Li}_{2.8}\text{PO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$	100.00	700.00

表 4 より、実施例 28～37 の電池では、湿潤雰囲気で保存しても内部インピーダンスおよびイオン伝導度に大きな変化は見られなかった。しかし、比較例 5 の電池では、保存後に固体電解質が劣化したため、著しく内部インピーダンスが増大し、イオン伝導性が低下した。

これより、実施例 28～37 では、固体電解質の劣化が抑制されていることがわかった。

産業上の利用の可能性

以上のように、本発明によれば、湿潤雰囲気下において劣化しにくい固体電解質を提供することができる。このような固体電解質は全固体電池に用いることができる。

請求の範囲

1. 一般式：



(式中、MはSi、B、Ge、Al、C、GaおよびSよりなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、かつx、yおよびzは、それぞれx = 0. 6 ~ 5. 0, y = 1. 05 ~ 3. 985, z = 0. 01 ~ 0. 50を満たす。)で表される固体電解質。

2. 前記式において、x = 0. 6 ~ 1. 0, y = 1. 050 ~ 1. 985, およびz = 0. 01 ~ 0. 50である請求の範囲第1項記載の固体電解質。

3. 前記式において、x = 1. 6 ~ 2. 0, y = 2. 050 ~ 2. 985, およびz = 0. 01 ~ 0. 50である請求の範囲第1項記載の固体電解質。

4. 前記式において、x = 1. 6 ~ 2. 0, y = 3. 050 ~ 3. 985, およびz = 0. 01 ~ 0. 50である請求の範囲第1項記載の固体電解質。

5. 前記式において、x = 2. 6 ~ 3. 0, y = 2. 050 ~ 2. 985, およびz = 0. 01 ~ 0. 50である請求の範囲第1項記載の固体電解質。

6. 前記式において、 $x = 3.6 \sim 4.0$ 、 $y = 3.050 \sim 3.985$ 、および $z = 0.01 \sim 0.50$ である請求の範囲第1項記載の固体電解質。
7. 前記式において、 $x = 4.6 \sim 5.0$ 、 $y = 3.050 \sim 3.985$ 、および $z = 0.01 \sim 0.50$ である請求の範囲第1項記載の固体電解質。
8. 正極、負極、および前記正極と前記負極との間に配置された請求の範囲第1項記載の固体電解質を備える全固体電池。

補正書の請求の範囲

[2004年10月18日(18.10.04)国際事務局受理:出願当初の請求の範囲1は補正された;出願当初の請求の範囲5及び6は取り下げられた;他の請求の範囲は変更なし。(2頁)]

1. (補正後) 一般式:

$L_i_xMO_yN_z$

(式中、MはSi、B、Ge、Al、C、GaおよびSよりなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、 $x = 0.6 \sim 1.0, 1.6 \sim 2.0$ 、または $4.6 \sim 5.0$ 、 $y = 1.050 \sim 1.985, 2.050 \sim 2.985$ 、または $3.050 \sim 3.985$ 、および $z = 0.01 \sim 0.50$ を満たす。) で表される固体電解質。

2. 前記式において、 $x = 0.6 \sim 1.0, y = 1.050 \sim 1.985$ 、および $z = 0.01 \sim 0.50$ である請求の範囲第1項記載の固体電解質。
3. 前記式において、 $x = 1.6 \sim 2.0, y = 2.050 \sim 2.985$ 、および $z = 0.01 \sim 0.50$ である請求の範囲第1項記載の固体電解質。
4. 前記式において、 $x = 1.6 \sim 2.0, y = 3.050 \sim 3.985$ 、および $z = 0.01 \sim 0.50$ である請求の範囲第1項記載の固体電解質。
5. (削除)

6. (削除)

7. 前記式において、 $x = 4.6 \sim 5.0$ 、 $y = 3.050 \sim 3.985$ 、および $z = 0.01 \sim 0.50$ である請求の範囲第1項記載の固体電解質。

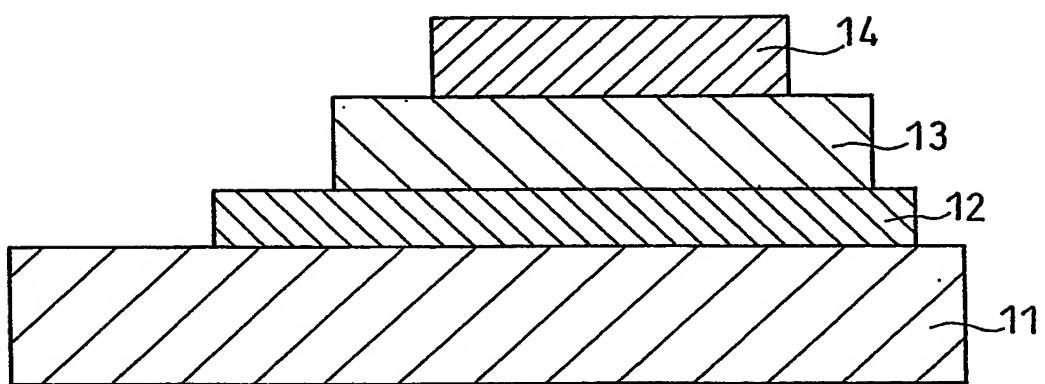
8. 正極、負極、および前記正極と前記負極との間に配置された請求の範囲第1項記載の固体電解質を備える全固体電池。

条約19条に基づく説明書

請求の範囲第5項および第6項を削除し、同第1項において、 x の範囲を $x = 0.6 \sim 1.0$ 、 $1.6 \sim 2.0$ 、または $4.6 \sim 5.0$ に限定し、 y の範囲を $y = 1.050 \sim 1.985$ 、 $2.050 \sim 2.985$ 、または $3.050 \sim 3.985$ に限定した。

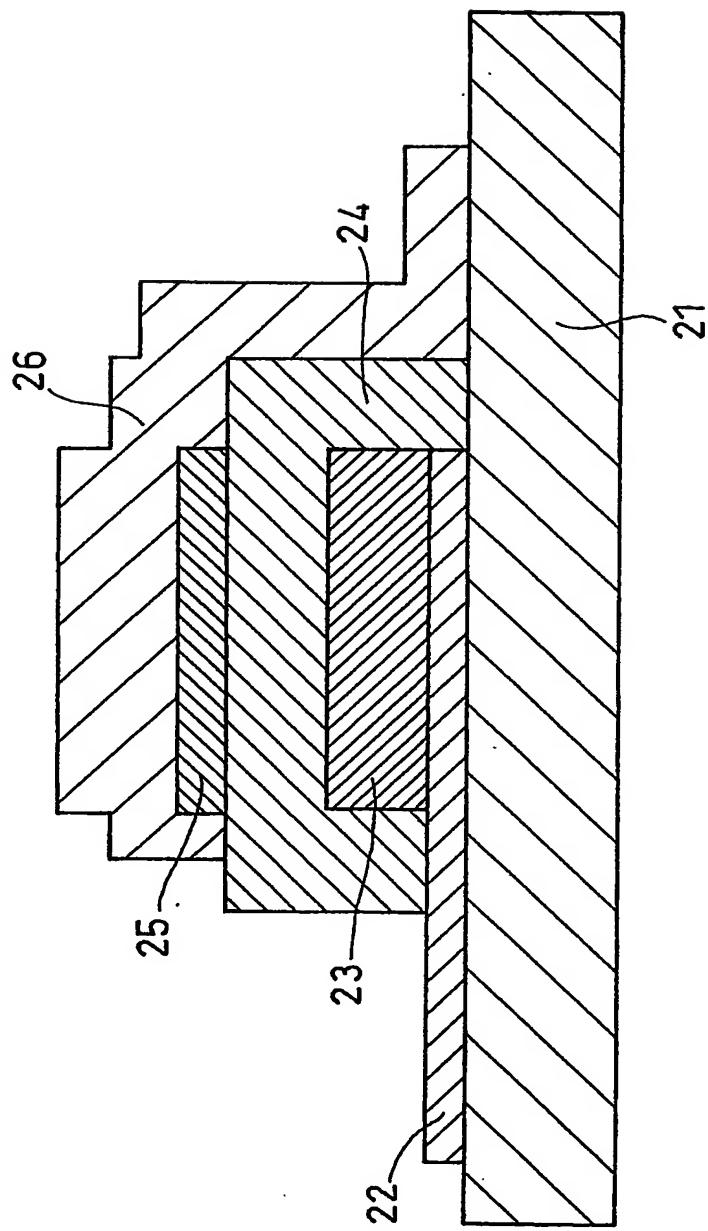
1/2

FIG. 1



2/2

FIG. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009299

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' H01M10/36, H01B1/06, H01M6/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' H01M10/36, H01B1/06, H01M6/18, H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2000-340257 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 08 December, 2000 (08.12.00), Claims 1, 6 (Family: none)	1, 5, 6, 8 2-4, 7
X A	JP 2002-203593 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 19 July, 2002 (19.07.02), Par. No. [0008] (Family: none)	1, 5, 6, 8 2-4, 7

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
05 August, 2004 (05.08.04)Date of mailing of the international search report
24 August, 2004 (24.08.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. C17 H01M10/36, H01B1/06, H01M6/18

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. C17 H01M10/36, H01B1/06, H01M6/18, H01M10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2000-340257 A (住友電気工業株式会社), 2000.12.08, 請求項1, 6 (ファミリーなし)	1, 5, 6, 8 2-4, 7
X A	JP 2002-203593 A (住友電気工業株式会社), 2002.07.19, 【0008】 (ファミリーなし)	1, 5, 6, 8 2-4, 7

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 05.08.2004	国際調査報告の発送日 24.8.2004
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/JP） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 木村 孔一 4X 3132 電話番号 03-3581-1101 内線 3477